

10/542048
PCT/JP03/16766 7-50

25.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-012389
[ST. 10/C]: [JP2003-012389]

出 願 人
Applicant(s): 帝人株式会社

REC'D 22 JAN 2004

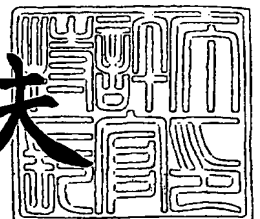
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36611

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01D 6/62
C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 中島 卓

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 服部 啓次郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

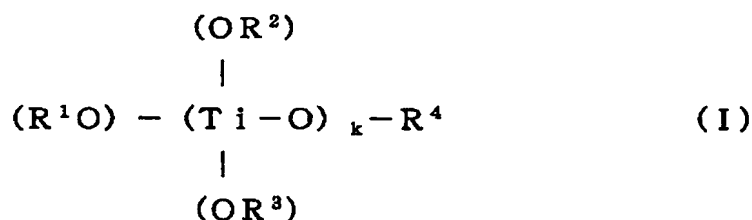
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル偏平断面繊維

【特許請求の範囲】

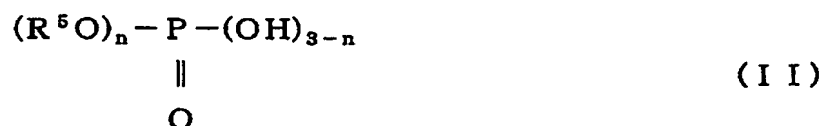
【請求項 1】 単糸の断面形状が偏平形状であり、該偏平形状は長手方向に丸断面単糸の 3～6 個が接合したような形状を有している偏平断面繊維であって、該繊維が、下記式 (I) で表されるチタン化合物と下記式 (II) で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルからなることを特徴とするポリエステル偏平断面繊維。

【化 1】



(R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、k は 1～4 の整数である。なお、k が 2～4 の場合には、複数の R²および R³は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【化 2】



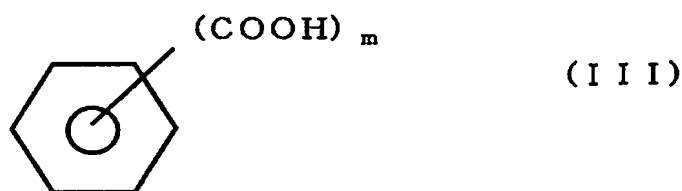
(R⁵は、炭素原子数 1～20 個のアルキル基または炭素原子数 6～20 個のアリール基であり、n は 1 または 2 である。)

【請求項 2】 チタン化合物とリン化合物との配合割合が、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として 1.0～3.0 の範囲にある、請求項 1 記載のポリエステル偏平断面繊維。

【請求項 3】 ポリエステルが、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比 (2:1)～(2:5) の範囲で反応させた後にリン化合物と反応させた反応生成物を触媒と

して重縮合して得られるポリエステルである、請求項1または2に記載のポリエステル偏平断面繊維。

【化3】



(mは2～4の整数である。)

【請求項4】 リン化合物がモノアルキルホスフェートである、請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル偏平断面繊維。

【請求項5】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである、請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル偏平断面繊維。

【請求項6】 ポリエステルが、無機粒子を0.2～10重量%含有する、請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル偏平断面繊維。

【請求項7】 単糸の断面において、最大径の長さA（長軸）と該長軸に直行する最大径の長さB（短軸）との比A/Bで表される偏平度が、3～6である、請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル偏平断面繊維。

【請求項8】 単糸の断面において、短軸の最大径Bと最小径C（丸断面単糸の接合部で最小の径）との比B/Cで表される異形度が、1より大きく、かつ、5未満である、請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル偏平断面繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ソフト感があり、しかも、ベトツキ感がなく、防透性、低通気性、吸水性に優れ、色調が良好で、毛羽の少ない偏平断面繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、繊維を構成する単糸の形状等について数多くの提案がなされており、偏平断面糸は、丸断面糸に比べて、原糸段階で曲げ特性が向上する為、織編物にし

た際にソフトな風合いが得られることが知られている。しかしながら、扁平断面糸は触ったときの皮膚に接触する単位繊維あたりの面積が丸断面糸に比べて大きくなり、特有のベトツキ感が発現する。

【0003】

かかる問題を解決する為に、その扁平形状を、例えば、特許文献1に提案されている、長手方向に丸断面単糸が接合したような形状（以下、団子状扁平断面と称する場合もある）を有とすることが考えられる。

【0004】

しかし、ポリエステルの熔融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称する場合もある）が発現し、付着・堆積し、熔融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と称する場合もある）が進行し、ついには吐出ポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起こることが知られている。

【0005】

特に、上記のように異形化された扁平断面繊維を熔融紡糸する際には、一般的に丸断面形状の吐出孔とスリット状の吐出孔が連結したような口金孔が使用されるが、吐出孔のスリット部を通過するポリマーの流速が丸断面部を通過するポリマーのそれよりも早くなる為、単なる丸断面繊維を熔融紡糸する場合よりも上述の口金異物が短時間で付着・堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程における毛羽および／または断糸といった工程トラブルだけでなく、上記扁平形状の成形が不安定になり、品質トラブルも引き起こすという問題がある。このため、紡糸引き取り操作を一定間隔で中断し、紡糸口金吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物を拭き取る作業を頻繁に実施しなければならないという問題がある。

【0006】

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られているが、そのアンチモンは、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート触媒として、優れた重縮合触媒性能を有する、また

色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、実際に最も広く使用されている。

【0007】

一方、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物の付着・堆積は減少するが、ポリエステル自身の黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に使用できない色調となる。

【0008】

【特許文献1】

特開平10-96136号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、ソフト感があり、従来の扁平断面繊維からなる織編物の欠点であったベトツキ感が無く、しかも、防透性、低通気性、吸水性、耐磨耗性も兼ね備えており、色調が良好で、毛羽の少ない高品質のポリエステル扁平断面繊維を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、ポリエステルの重縮合触媒を適正化したポリエステルを用いることにより、上記のような団子状扁平断面を有する扁平断面繊維を、形状を損なわず、かつ、毛羽や断糸をほとんど発生させず、安定して製造できることを見出した。これにより、ベトツキ感がない扁平断面繊維が得られ、しかも、該繊維は、防透性、低通気性、吸水性、耐磨耗性も兼ね備えており、色相にも優れたものであった。

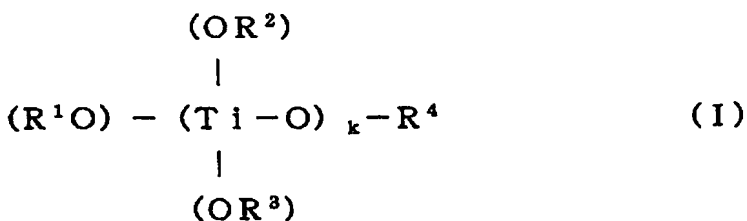
【0011】

かくして、本発明によれば、単糸の断面形状が扁平形状であり、該扁平形状は長手方向に丸断面単糸の3～6個が接合したような形状を有している扁平断面繊維であって、該繊維が、下記式(I)で表されるチタン化合物と下記式(II)で

表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルからなることを特徴とするポリエステル偏平断面繊維が提供される。

【0012】

【化4】

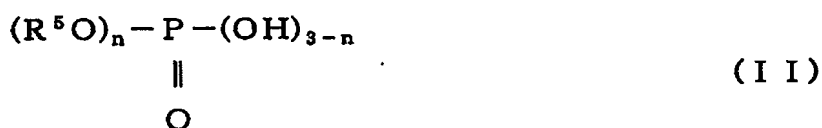


【0013】

(R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、kは1～4の整数である。なお、kが2～4の場合には、複数のR²およびR³は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0014】

【化5】



【0015】

(R⁵は、炭素原子数1～20個のアルキル基または炭素原子数6～20個のアリール基であり、nは1または2である。)

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル偏平断面繊維は、単糸の断面形状が偏平形状であり、該偏平形状は長手方向に丸断面単糸の3～6個が接合したような形状を有している偏平断面繊維である。ここで“接合したような”とは、現実にはその溶融紡糸の段階で接合されることを示しているのではなく、結果として“接合したような”形状を有しているという意味である。

【0017】

本発明の偏平断面繊維の断面形状を図1により説明する。図1(a)～(e)は偏平断面繊維の断面形状を模式的に示したものであり、(a)は3個、(b)は4個、(c)は5個の丸断面単糸が接合したような形状を示している。

【0018】

すなわち、本発明の偏平断面繊維の断面形状は、長手方向（長軸方向）に丸断面単糸が接合したような形状であり、長軸を軸として凸部と凸部（山と山）、凹部と凹部（谷と谷）が対称に互いに重なり合う形をしており、上記のように丸断面単糸の数は3～6個である。丸断面単糸の数が2個の場合には、単に丸断面繊維を布帛にした場合に近いソフト性しか得られず、防透性、低通気性、吸水性も悪くなる。一方、丸断面単糸の数が7個を超えると、繊維が割れ易くなり、耐磨耗性が低下する。

【0019】

本発明においては、上記ポリエステル偏平断面繊維が、上記式(I)で表されるチタン化合物と上記式(II)で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルからなることが肝要である。これにより、上記のような偏平断面形状を有する繊維を、形状を損なうことなく安定して製造でき、ベトツキ感が無く、防透性、低通気性、吸水性、耐磨耗性をも兼ね備えた偏平断面繊維とすることができる。また、上記ポリエステルを用いることにより、製糸性が良好であるため毛羽が少なく、しかも色調にも優れた、極めて品質の高いポリエステル偏平断面繊維とすることができる。

【0020】

上記チタン化合物(I)としては、具体的には、チタントトラブトキシド、チタントライソプロポキシド、チタントトラプロポキシド、チタントトラエトキシドに例示されるチタントトラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物との反応性の良好なチタントトラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタントトラブトキシドを用いることが好ましい。

【0021】

一方、上記リン化合物 (II) としては、具体的には、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノ- n -プロピルホスフェート、モノ- n -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラコシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェートおよびモノアントリルホスフェートなどのモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェート、並びに、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジテトラコシルホスフェート、ジフェニルホスフェートなどのジアルキルホスフェートまたはジアリールホスフェートを例示することができる。なかでも、上記式 (II) において n が 1 であるモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェートが好ましい。

【0022】

これらのリン化合物は、混合物として用いてもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジノフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物量を基準として 50% 以上、特に 90% 以上を占めるような組成とするのが好ましい。

【0023】

上記式 (I) のチタン化合物と上記式 (II) のリン化合物との反応生成物の調整方法は特に限定されず、例えば、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、該チタン化合物と該リン化合物とを含有するグリコー

ル溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して析出物が発生する。この析出物をポリエステル製造用の触媒として用いればよい。

【0024】

ここで用いることのできるグリコールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等を例示することができるが、得られた触媒を用いて製造するポリエステルの構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

【0025】

なお、前記触媒は式(I)のチタン化合物、式(II)のリン化合物及びグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱により式(I)のチタン化合物と式(II)のリン化合物とが反応してグリコールに不溶の析出物が反応生成物として析出するので、この析出までの反応は均一な反応であることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、式(I)のチタン化合物と式(II)のリン化合物とのそれぞれについて予めグリコール溶液を調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

【0026】

また、加熱時の温度は、反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得るには、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。なかでも、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合には50℃～150℃、ヘキサメチレングリコールを用いる場合には100℃～200℃の範囲がより好ましい温度であり、また、反応時間は30分間～2時間がより好ましい範囲である。

【0027】

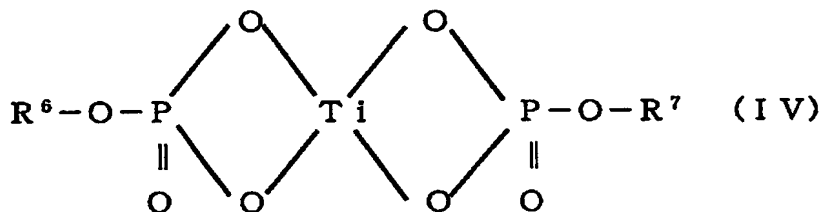
グリコール中で加熱する式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として 1.0 ~ 3.0 の範囲にあることが好ましく、さらに 1.5 ~ 2.5 であることが好ましい。該範囲内にある場合には、リン化合物とチタン化合物とがほぼ完全に反応して未完全な反応物が存在しなくなるので、該反応生成物をそのまま使用しても得られるポリエステルの色相改善効果は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

【0028】

上記の触媒においては、前記式 (I) (但し、 $k = 1$) のチタン化合物と、式 (II) のリン化合物成分との反応生成物は、下記 (IV) により表される化合物を含有するものが好ましい。

【0029】

【化6】



【0030】

(ただし、式 (IV) 中の R^6 および R^7 基は、それぞれ独立に、前記チタン化合物の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および前記リン化合物の R^5 のいずれか 1 つ以上に由来する 2 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、または、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基である。)

【0031】

式 (IV) で表されるチタン化合物とリン化合物との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルは、良好な色調 (低い b 値) を有し、実用上十分に低いアセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量を有し、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式 (IV) で

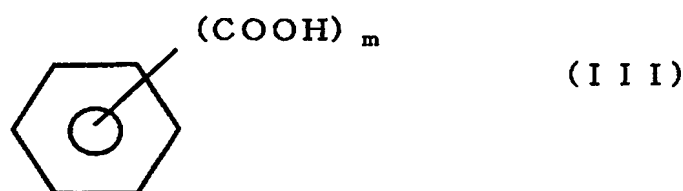
表される反応生成物は50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

【0032】

本発明においては、チタン化合物を予め下記一般式(III)で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比(2:1)～(2:5)の範囲で反応させた後、リン化合物と反応させた反応生成物を用いることがより好ましい。

【0033】

【化7】



【0034】

(ただし、mは2～4の整数である。)

かかる多価カルボン酸およびその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく、特にチタン化合物との反応性がよく、また得られる反応生成物とポリエステルとの親和性が高いことから、トリメリット酸無水物が好ましい。

【0035】

該チタン化合物と多価カルボン酸またはその無水物との反応は、前記多価カルボン酸またはその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で少なくとも30分間、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間行われる。この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧で充分である。なお、このときの溶媒としては、多価カルボン酸またはその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜選択すればよい。なかでも、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレンなどが好ましく使用される。

【0036】

この反応におけるチタン化合物と式 (III) の化合物またはその無水物とのモル比は適宜に選択することができるが、チタン化合物の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり軟化点が低下したりする傾向があり、逆にチタン化合物の量が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、チタン化合物と多価カルボン酸化合物またはその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ~ (2 : 5) とすることが好ましい。

【0037】

この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述のリン化合物との反応に供してもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後にリン化合物と反応させてもよい。

【0038】

本発明において、上記反応生成物の存在下にポリエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出物を含むグリコール液は、析出物とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いてもよく、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、該析出物を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体 NMR および XMA の金属定量分析で、その構造を確認することできる。

【0039】

本発明において、ポリエステルポリマーを得るに当たっては、上記析出物は重縮合反応時に反応系内に存在していればよい。このため該析出物の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程等のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0040】

また、重縮合反応では、必要に応じてトリメチルホスフェートなどのリン安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0041】

さらに、得られるポリエステルの色相の改善補助をするために、ポリエステルの製造段階において、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料等、無機系以外の整色剤を添加することもできる。

【0042】

次に、前記の触媒を用いて、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族グリコール（アルキレングリコール）又はそのエステル形成性誘導体とから芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、前記の触媒を用い、これを重縮合させてポリエステルを製造する方法について説明する。

【0043】

ポリエステルの出発原料となる芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

【0044】

もう一方の出発原料となる脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができる。

【0045】

また、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができ、ジオール成分としても脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス（4- β -ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0046】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

【0047】

上記の芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

【0048】

例えば、ポリエチレンテレフタレートの原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0049】

なお、出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルを用いる場合には、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分の質量を基準として70質量%以上使用したものであってもよい。この場合、前記アルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源として用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

【0050】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを解重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。例えば、回収ポリアルキレンテレフタレートをを用いて解重合した後、解重

合生成物を、低級アルコール、例えばメタノールによるエステル交換反応に供し、この反応混合物を精製してテレフタル酸の低級アルキルエステルを回収し、これをアルキレングリコールによるエステル交換反応に供し、得られたテレフタル酸／アルキレングリコールエステルを重縮合すればポリエステルを得ることができる。また、上記、回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来方法をいずれを用いてもよい。例えばエステル交換反応により得られた反応混合物からテレフタル酸ジメチルを再結晶法及び／又は蒸留法により回収した後、高温高压化で水とともに加熱して加水分解してテレフタル酸を回収することができる。この方法によって得られるテレフタル酸に含まれる不純物において、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸及びヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1 ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000 ppmの範囲にあることが好ましい。上述の方法により回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステルを製造することができる。

【0051】

次に、本発明における重縮合触媒の存在下に、上記で得られた芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体を、減圧下で、かつポリエステルポリマーの融点以上分解点未満の温度（通常240℃～280℃）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

【0052】

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が245～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が100～1 kPa、好ましくは50～2 kPaの条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～290℃、反応圧力は通常10～1000 Paで、好ましくは30～500 Paの条件下で行われる。

【0053】

このようにして、本発明の触媒を用いてポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（ペレット状）のものとなす。

【0054】

次に図2を用いて説明する。本発明においては、偏平断面繊維の最大径の長さA（長軸）と該長軸に直行する最大径の長さB（短軸）の比 A/B で表される偏平度が、3～6であることが好ましい。3より小さい場合は、ソフト感が低下する傾向にあり、6より大きい場合は、ベトツキ感が生じる傾向にあり、好ましくない。

【0055】

また、本発明においては、ベトツキ感を無くし、吸水性を向上させる点から、偏平断面繊維の短軸の最大径Bと最小径C（丸断面単糸の接合部の最小の径）の比 B/C で表される異型度が、 $1 < B/C < 5$ であることが好ましい。すなわち、本発明の偏平断面繊維の凹部を毛細管現象により、水分が拡散する為、丸断面繊維と比較して優れた吸水性能が得られるが、異型度1の場合は単なる偏平繊維となり、ベトツキ感が生じ、吸水性も無くなる。 B/C が5以上の場合、ベトツキ感はなく、吸水性も付与できるが、丸断面単糸の接合部が短くなり過ぎ、偏平断面繊維の強度が低下し、断面が割れ易くなる等、別の欠点が生じて来るため、 B/C は $1 < B/C < 5$ とするのが好ましく、より好ましくは $1 \leq B/C \leq 2$ である。

【0056】

本発明の偏平断面繊維の単糸繊度、及び該偏平断面繊維で構成されるマルチフィラメントの総繊度は特に規定していないが、本発明の偏平断面繊維を衣料用途に用いる場合は、単糸繊度は $0.3 \sim 3.0 \text{ dtex}$ 、マルチフィラメントの総繊度は $30 \sim 200 \text{ dtex}$ とするのが好ましい。

【0057】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこれら

の実施例に限られるものではない。実施例における各項目は次の方法で測定した。

【0058】

(1) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

【0059】

(2) ソフト性

触感による官能評価を行い、3：柔らかく極めて良好、2：良好、1：粗硬感あり不良と判断した。

【0060】

(3) 防透性

L値を測定し、 $\Delta L = \text{白板を使用した際のL値} - \text{黒板を使用した際のL値}$ を算出し、数値の低いもの程、防透性に優れていると判断した。

【0061】

(4) 通気性

JIS L-1096-79-6. 27 通気性A法に準拠し、フラジール型通気量測定器を用いて測定した。

【0062】

(5) 吸水性

JIS 1096「バイレック法」により測定した。

【0063】

(6) 耐磨耗性

マーチンデール磨耗試験機で3000回摩擦しても布帛の磨耗が見られないものを良好と判断し、磨耗の認められるものを不良と判断した。

【0064】

(7) チタン元素含有量、リン元素含有量

粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光X線測定装置 3270Eを用いてチタン元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

【0065】

(8) ($L^* - b^*$) 値

ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、マクベス社製カラー測定装置 (Macbeth COLOR-EYE) を用い、 L^* 値、 b^* 値を測定し、その差を ($L^* - b^*$) 値とした。

【0066】

(9) 毛羽数 (個/10⁶m)

パッケージ巻き (あるいはパーン巻き) としたポリエステル繊維250個を毛羽検出装置付きの整経機に掛けて400m/minの速度で、42時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長10⁶mあたりに換算し、毛羽数とした。

【0067】

[実施例1]

チタン化合物の調製:

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた2Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール919gと酢酸10gを入れて混合攪拌した中に、チタンテトラブトキシド71gをゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液 (透明) を得た。以下、この溶液を「TB溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は1.02%であった。

【0068】

リン化合物の調製:

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた2Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール656gを入れて攪拌しながら100℃まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを34.5g添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1溶液」と略記する。

【0069】

触媒の調製:

引き続き、100℃に加熱コントロールした上記のP1溶液 (約690g) の

攪拌状態の中に、先に準備した T B 溶液 3 1 0 g をゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、1 0 0 °C の温度で 1 時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時の T B 溶液と P 1 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 2 . 0 に調整されたものとなっていた。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「T P 1 - 2 . 0 触媒」と略記する。

【0 0 7 0】

得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き 5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物を XMA 分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン 1 2 . 0 % , リン 1 6 . 4 % であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2 . 1 であった。さらに、固体 NMR 分析を行ったところ、次のような結果を得た。C - 1 3 C P / M A S (周波数 7 5 . 5 H z) 測定法で、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト 1 4 p p m 、 2 0 p p m 、 3 6 p p m ピークの消失が認められ、また、P - 3 1 D D / M A S (周波数 1 2 1 . 5 H z) 測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク 2 2 p p m を確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていることを示す。

【0 0 7 1】

さらに、予め 2 2 5 部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気、2 5 5 °C、常圧下に維持された条件下に、1 7 9 部の高純度テレフタル酸と 9 5 部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を 4 時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、9 8 % 以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約 5 ~ 7 であった。

【0 0 7 2】

このエステル化反応で得られたオリゴマー 2 2 5 部を重縮合反応槽に移し、重

縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

【0073】

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。この際、反応の途中で、ポリエステル全重量を基準として、2.5重量%となるように、艶消し剤として二酸化チタンを添加した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレート（PET）の固有粘度は0.62であった。

【0074】

このポリエチレンテレフタレート（PET）ペレットを、図1に示す単糸断面形状となる吐出孔を36個有した紡糸口金から、紡糸温度290℃で紡出し、油剤を付与し、紡糸速度3000m/minで引き取った後、一旦巻き取ることなく、予熱温度85℃、熱セット温度120℃、延伸倍率1.67の条件で延伸し、5000m/minの速度で巻き取り、単繊度2.4dtex、総繊度86dtexの本発明の扁平断面繊維からなるマルチフィラメントを得た。得られたマルチフィラメントを110本/2.54cmの織密度、経緯無撚で製織し、平織物とした後、定法に従い、染色加工をし、得られた布帛について、上記の各方法で評価を行った。結果を表1に示す。

【0075】

[実施例2～3、比較例1～4]

実施例1において、紡糸口金を交換し、吐出孔を図1の(b)～(f)および丸断面の単糸断面形状が得られるものに変更した以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0076】

[比較例5]

実施例1において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレン

グリコール溶液に変更し、その投入量を 4. 8 3 部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの 2 5 % エチレングリコール溶液 0. 1 2 1 部を投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0 0 7 7】

〔比較例 6〕

実施例 1 において、重縮合触媒として、実施例 1 で調製した T B 溶液のみを使用し、その投入量を 1. 0 3 部としたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示した。

【0 0 7 8】

【表 1】

| | 断面形状 | 偏平度 | 異型度 | ソフト性 | ベトツキ感 | 防透性 (ΔL) | 通気性 | 吸水性 | 耐磨耗性 | L*-b* | 毛羽 ($\mu/10^6m$) |
|-------|------|-----|-----|------|-------|-----------------------|-----|-----|------|-------|-----------------------|
| 実施例 1 | (a) | 3 | 2 | 2 | 無し | 13.5 | 2.0 | 50 | 良好 | 76 | 0.04 |
| 実施例 2 | (b) | 3.7 | 2 | 3 | 無し | 12.0 | 1.2 | 55 | 良好 | 77 | 0.05 |
| 実施例 3 | (c) | 4.5 | 2 | 3 | 無し | 11.0 | 1.1 | 50 | 良好 | 73 | 0.05 |
| 比較例 1 | (d) | 1.7 | 2 | 1 | 無し | 14.9 | 6.5 | 23 | 良好 | 70 | 0.09 |
| 比較例 2 | (e) | 7 | 2 | 2 | 無し | 11.5 | 1.2 | 48 | 不良 | 72 | 0.14 |
| 比較例 3 | (f) | 3.7 | 1 | 2 | 有り | 13.0 | 1.5 | 22 | 良好 | 72 | 0.08 |
| 比較例 4 | 丸断面 | — | — | 1 | 無し | 15.0 | 6.8 | 20 | 良好 | 70 | 0.05 |
| 比較例 5 | (b) | 3.7 | 2 | 2 | 無し | 12.0 | 1.2 | 55 | 良好 | 59 | 2.70 |
| 比較例 6 | (b) | 3.7 | 2 | 2 | 無し | 11.0 | 1.5 | 50 | 不良 | 50 | 0.80 |

【 0 0 7 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、ソフトな風合い有し、しかもベトツキ感がないといった感性に加え、防透性、低通気性、吸水性、耐摩耗性といった様々な機能性も同時に併せ持ち、しかも毛羽が少なく、色調にも優れた極めて高品質のポリエステル偏平断面繊維を提供することができる。このため、該ポリエステル偏平断面繊維は、白衣等のユニフォーム、ブラウス、ジャケット、スーツ、パンツ等の一般衣料、ランジェリー、ファンデーション、肌着等のインナー衣料、スポーツ衣料、裏地、婦人・紳士衣料などの幅広い用途に展開できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のポリエステル偏平断面繊維の単糸断面の模式図を示すものであり、図 1 (a) ~ (h) はそれぞれ下記のことを示している。

- (a) 本発明のポリエステル繊維を構成する単糸の断面図
- (b) 本発明のポリエステル繊維を構成する単糸の断面図
- (c) 本発明のポリエステル繊維を構成する単糸の断面図
- (d) 2つの山を有する偏平糸の断面図
- (e) 7つの山を有する偏平糸の断面図
- (f) 偏平断面糸の断面図

【図 2】

本発明のポリエステル偏平断面繊維の単断面図の模式図を示すものであり、各寸法を説明するものである。

【符号の説明】

- A 長軸
- B 短軸の最大径
- C 短軸の最小径

【書類名】

図面

【図1】

(a)



(b)



(c)



(d)



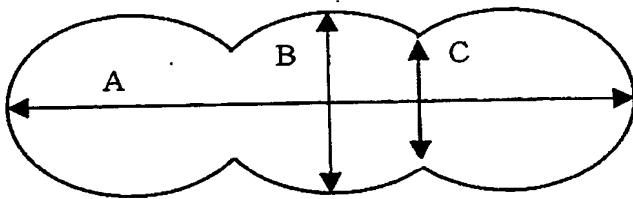
(e)



(f)



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ソフト感があり、従来の偏平断面繊維からなる織編物の欠点であったベトツキ感が無く、しかも、防透性、低通気性、吸水速乾性、耐磨耗性も兼ね備えており、色調が良好で、毛羽の少ない高品質のポリエステル偏平断面繊維を提供する。

【解決手段】 単糸の断面形状が偏平形状で、該偏平形状は長手方向に丸断面単糸の3～6個が接合したような形状を有している偏平断面繊維とし、該繊維を構成するポリエステルの、特定のチタン化合物とリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルとする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 2 3 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社